

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-201011

(43)Date of publication of application : 16.07.2002

(51)Int.Cl.

C01B 21/083

(21)Application number : 2001-376685

(71)Applicant : BOC GROUP INC:THE  
SOUTH AFRICAN NUCLEAR ENERGY  
CORP LTD

(22)Date of filing : 11.12.2001

(72)Inventor : SATCHELL DONALD PRENTICE JR  
LE ROUX JOHANNES PETRUS

(30)Priority

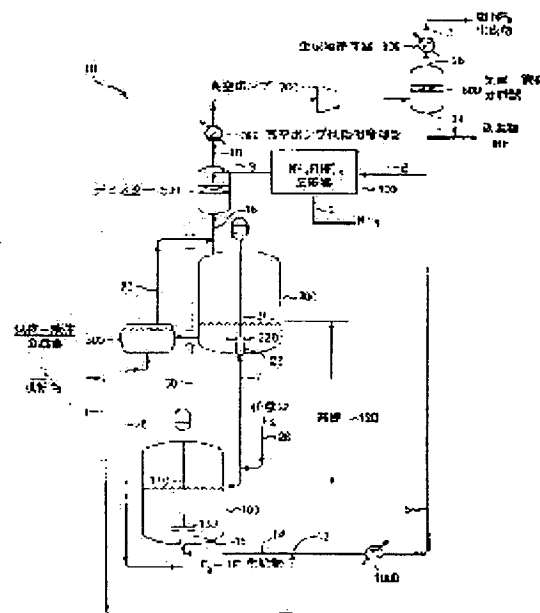
Priority number : 2000 737191 Priority date : 14.12.2000 Priority country : US

## (54) METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING NITROGEN TRIFLUORIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing nitrogen trifluoride at a high yield.

SOLUTION: This method comprises bringing a fluorine-containing supplying material flow into contact with liquid acidic ammonium fluoride in a reacting zone for a fixed time and under conditions sufficient to produce nitrogen trifluoride. Through the contact process, an effective melt acidity value of the liquid acidic ammonium fluoride decreases and a reaction product is removed. In one embodiment, a gaseous mixture comprising chemical element fluorine and hydrogen fluoride comes into contact with bulk liquid acidic ammonium fluoride, and the initial effective melt acidity value is larger than that of the bulk liquid acidic ammonium fluoride in the reaction zone.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-201011  
(P2002-201011A)

(43) 公開日 平成14年7月16日 (2002.7.16)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 1 B 21/083

識別記号

F I  
C 0 1 B 21/083

テーマコード\* (参考)

審査請求 未請求 請求項の数12 O L 外国語出願 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2001-376685 (P2001-376685)  
(22) 出願日 平成13年12月11日 (2001.12.11)  
(31) 優先権主張番号 09/737191  
(32) 優先日 平成12年12月14日 (2000.12.14)  
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 591051184  
ザ・ビーオーシー・グループ・インコーポ  
レーテッド  
THE BOC GROUP INCOR  
PORATED  
アメリカ合衆国ニュージャージー州07974,  
ニュー・プロヴィデンス, マーレイ・ヒ  
ル, マウンテン・アベニュー 575  
(74) 代理人 100089705  
弁理士 社本 一夫 (外5名)

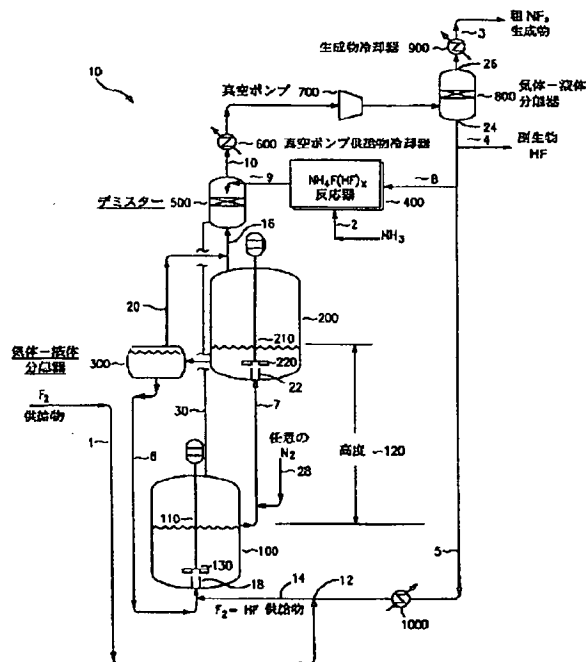
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 三フッ化窒素の製造方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 三フッ化窒素を高い収率で製造する方法及び装置を提供する。

【解決手段】 この方法はフッ素含有供給物流を反応帯中で一定の時間及び三フッ化窒素を生じるのに十分な条件の下で液体の酸性フッ化アンモニウムと接触させることを含む。前記接触工程を通じて、前記液体酸性フッ化アンモニウムの有効溶融物酸性度値は低下し、そして反応生成物流が除去される。一つの態様において、化学元素のフッ素及びフッ化水素から成るガス状混合物はバルク液体酸性フッ化アンモニウムと接触し、最初の有効溶融物酸性度値は反応帯中のバルク液体酸性フッ化アンモニウムの溶融物酸性度値よりも大きい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素含有供給物流を準備し、前記フッ素含有供給物流を反応帯中で一定の時間及び三フッ化窒素を生じるのに十分な条件の下で液体の酸性フッ化アンモニウムと接触させ、前記接触工程を通じて前記液体酸性フッ化アンモニウムの有効溶融物酸性度値を低下させ、そして前記反応帯から三フッ化窒素を含有する反応生成物流を除去する、ことを含む、三フッ化窒素の製造方法。

【請求項2】 前記接触工程は前記フッ素含有供給物流を連続する反応器中で液体酸性フッ化アンモニウムと接触させることを含み、ここで、前記連続する反応器のそれぞれは漸進的に低下するバルク溶融物酸性度値を有する酸性フッ化アンモニウムを含有する、請求項1記載の方法。

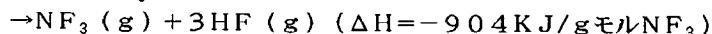
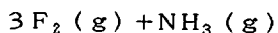
【請求項3】 前記低下工程は反応帯の温度及び圧力において最高の三フッ化窒素の収量を生じる最適値を越える値からほぼ前記最適値まで前記液体酸性フッ化アンモニウムの有効溶融物酸性度値を低下させることを含む、請求項1記載の方法。

【請求項4】 前記フッ素含有供給物流は化学元素のフッ素及びフッ化水素を含む、請求項1記載の方法。

【請求項5】 前記酸性フッ化アンモニウムは $\text{NH}_4\text{M}_y\text{F}_z(\text{HF})_x$ の酸・塩基化学量論比を有し、ここで、Mは元素の周期表の第IA～VA族、第IB～VIIIB族及び第VIII族から成る群から選ばれる金属又はその混合物であり、yは0～12であり、zは1～12であり、そしてxは溶融物酸性度値である、請求項1記載の方法。

【請求項6】 化学元素のフッ素及びフッ化水素のガス状混合物を準備し、前記ガス状混合物をバルク酸性フッ化アンモニウムを含有する反応帯中に供給し、

前記ガス状混合物を一定の時間及び三フッ化窒素を生じるのに十分な条件の下で前記バルク液体酸性フッ化アンモニウムと接触させ、ここで、前記酸性フッ化アンモニウム



反応1

ここで、(g)は気相を示す。固体触媒は所望の動作温度を下げて、 $\text{NF}_3$ の収量を増大するためにしばしば使用される。しかしながら、この高発熱反応において反応器温度を制御することは極めて困難である。その結果、気相のアンモニアとフッ素は反応してかなりの量の $\text{HF}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2\text{F}_2$ 及び $\text{NH}_4\text{F}$ を生成するが、一般に $\text{NF}_3$ の収率は実質的に10パーセントより少ない。

【0003】米国特許No. 4,091,081は溶融酸性フッ化アンモニウム $[\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x]$ をガス状フッ素 $(\text{F}_2)$ とアンモニア $(\text{NH}_3)$ に接触させることにより三フッ化窒素 $(\text{NF}_3)$ と副生物の酸性フッ化アンモニウム

ウムの最初の有効溶融物酸性度値は前記バルク液体酸性フッ化アンモニウムの溶融物酸性度値よりも大きく、そして前記反応帯から三フッ化窒素を含有する反応生成物流を除去する、ことを含む、三フッ化窒素の製造方法。

【請求項7】 前記最初の有効溶融物酸性度値は前記反応帯中の前記バルク液体酸性フッ化アンモニウムの溶融物酸性度値よりも少なくとも約0.05大きい、請求項6記載の方法。

【請求項8】 前記バルク液体酸性フッ化アンモニウムの溶融物酸性度値は約1.8より小さい、請求項6記載の方法。

【請求項9】 前記ガス状混合物中のフッ化水素の最初の分圧は前記反応帯の動作温度及び圧力において少なくとも約15 kPaである、請求項6記載の方法。

【請求項10】 前記前記反応帯の動作温度は約120～約150℃であり、前記反応帯の動作圧力は約80～約200 kPaである、請求項6記載の方法。

【請求項11】 前記接触工程は攪拌されたタンク反応器中で実施される、請求項6記載の方法。

【請求項12】 化学元素のフッ素及びフッ化水素を含有するガス状混合物の供給装置、及び、前記ガス状混合物供給装置と流体連結しそして反応帯及び出口を含む最初の反応器を含み、

前記反応帯は動作的に配置されて、前記ガス状混合物をバルク液体酸性フッ化アンモニウムと接触させる、三フッ化窒素の製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は酸性フッ化アンモニウム溶融物中間体を用いて、アンモニアと化学元素のフッ素から三フッ化窒素とフッ化水素を製造する方法及び装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】三フッ化窒素はアンモニアとフッ素の気相反応により製造できる。反応1は所望の気相 $\text{NF}_3$ 製造反応を示す。

$[\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x]$ を製造する高収率方法を教示する。米国特許No. 5,637,285は高水準の混合強度を利用し、また $\text{HF}/\text{NH}_3$ モル比が2.55(1.55より大きい溶融物酸性度x値に等しい)より大きい酸性フッ化アンモニウムを利用することにより収率が更に増大する類似の方法を記述する。しかしながら、前記特許5,637,285に記述された方法はいくつかの理由で好ましくない。この5,637,285特許に開示された方法は酸性フッ化アンモニウム廃棄物流を生じ、これにより廃棄の問題が発生する。更に、 $\text{HF}/\text{NH}_3$ モル比又はバルク酸性フッ化アンモニウム $[\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})$

$x$ )の $x$ 値を所望の水準に維持することが困難である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】この技術分野では、上述の欠点を生じることなく、三フッ化窒素を高収率で製造する方法が求められている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は熔融物酸性度値(melt acidity value)の正確な制御を必要とすることなく、酸性フッ化アンモニウム熔融物中間生成物を用いて三フッ化窒素を製造する方法及び装置を提供する。本発明はフッ素含有供給物流を、反応帯中で一定の時間及び三フッ化窒素を生じるのに十分な条件の下で、液体の酸性フッ化アンモニウム、例えば $\text{NH}_4\text{M}_y\text{F}_z(\text{HF})_x$ 、

(ここで、 $x$ は熔融物酸性度値である)と接触させることを含む。前記接触工程を通じて、前記ガス状供給物流と接触する前記液体の酸性フッ化アンモニウムの有効熔融物酸性度値は低下するが、バルクの熔融物酸性度値はほぼ一定に保たれる。好ましくは、前記有効熔融物酸性度値は、反応帯の動作条件下で最高の三フッ化窒素の収量を生じる最適値を越える値からほぼ前記最適値まで低下する。三フッ化窒素を含有する反応生成物流は前記反応帯から除去される。その結果、不所望の副生窒素の生成が収率を犠牲にすることなく、又はバルクの熔融物酸性度値 $x$ を単一の値に正確に制御することを要することなく、抑制される。

【0006】前記接触工程を通じて有効熔融物酸性度値を低下させる一つの方法は連続する反応器中で前記フッ素含有供給物流を液体酸性フッ化アンモニウムと接触させることであり、この方法において、連続する反応器はそれぞれ漸進的に低下する熔融物酸性度値を有する酸性フッ化アンモニウムを含有する。好ましい態様において、前記低下する有効熔融物酸性度値は化学元素のフッ素及びフッ化水素のガス状混合物を形成することにより達成される。前記ガス状混合物は一定の時間及び三フッ化窒素を生じるのに十分な条件の下でバルク液体酸性フッ化アンモニウムと接触する。前記ガス状供給物流中にフッ化水素が存在するため、反応帯における前記最初の有効熔融物酸性度値は前記バルク液体酸性フッ化アンモニウムの熔融物酸性度値よりも大きいであろう。一つの態様において、前記最初の有効熔融物酸性度値は前記反応帯中の前記バルク液体酸性フッ化アンモニウムの熔融物酸性度値よりも少なくとも約0.05大きく、好ましくは少なくとも約0.1大きく、更に好ましくは少なくとも約0.3大きく。前記バルク液体酸性フッ化アンモニウムの熔融物酸性度値は好ましくは約1.8より小さく、より好ましくは約1.6より小さい。

【0007】一つの態様において、三フッ化窒素及び同伴された液体酸性フッ化アンモニウムを含有する応生成物流が上述の反応帯から除去される。前記反応生成物流は好ましくは分離攪拌タンクのような再生帯中に導入さ

れ、ここで再生帯の動作圧力は反応帯の動作圧力よりも低く、その結果、同伴された液体酸性フッ化アンモニウムからガス状のフッ化水素が放出される。三フッ化窒素及びフッ化水素を含む再生生成物流は次いで前記再生帯から除去され、そして前記三フッ化窒素からフッ化水素を分離するために分離帯中に導入されてもよい。分離帯で分離されたフッ化水素の少なくとも一部は好ましくは前記ガス状供給物の混合物中で使用するために前記反応帯へ再循環されて気化する。

【0008】また、液体酸性フッ化アンモニウムを再生帯から反応帯に再循環させることが好ましい。一つの態様において、反応帯に再循環された液体酸性フッ化アンモニウムの流量は三フッ化窒素の生成反応の高い発熱を弱めるのに十分である。例えば、再循環された酸性フッ化アンモニウムの流量は前記供給物流中のフッ素と反応するのに必要な化学量論的流量の少なくとも約1000倍であることが望ましく、より好ましくは前記化学量論的流量の少なくとも約2000倍であることが望ましく、更に好ましくは前記化学量論的流量の少なくとも約2500倍であることが望ましい。再循環された液体酸性フッ化アンモニウムは酸性フッ化アンモニウムを反応帯に再循環する前にガス相を液体酸性フッ化アンモニウムから分離するために好ましくは気体-液体分離タンクを通過する。前記分離タンクで集められた前記ガス相は再生生成物流と化合する。

【0009】酸性フッ化アンモニウムの補給流が必要に応じて本発明の方法に導入できる。この補給流は第2の反応帯中でアンモニアをフッ化水素と反応させることにより製造できる。好ましくは、この補給酸性フッ化アンモニウム流は前記再生帯に導入される。一つの態様において、前記補給酸性フッ化アンモニウム流は同伴された酸性フッ化アンモニウムを前記再生生成物流から回収するために、例えばデミスター(demister)中において前記再生生成物流と接触する。その代わりに、前記酸性フッ化アンモニウムを生成するためにアンモニアを最初の反応帯に直接に供給してもよい。

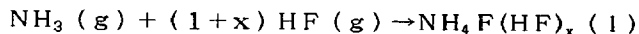
【0010】また、本発明は三フッ化窒素を製造するための装置を提供する。この装置は化学元素のフッ素及びフッ化水素を含有するガス状混合物の供給装置、及び前記ガス状混合物供給装置と流体連結する最初の反応器を含む。この反応器は好ましくは反応帯及び出口を含み、この反応帯は動作的に配置されて、前記ガス状混合物をバルク液体酸性フッ化アンモニウムと接触させる。この装置は更に前記最初の反応器の出口と流体連結し、そして再生帯と生成物出口を含む再生装置を含む。この再生帯は動作的に配置されて、三フッ化窒素とフッ化水素を含む再生生成物流を液体酸性フッ化アンモニウムから分離する。この装置は再生装置の生成物出口と流体連結する分離器を更に含んでもよい。この分離器は気体出口と液体出口を含み、またこの分離器は動作的に配置され

て、液状のフッ化水素を気体の三フッ化窒素から分離する。

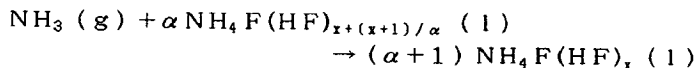
【0011】

【発明の実施の形態】本発明は好ましい態様が示される添付図面を参照して以下に更に詳細に示されるであろう。しかしながら、本発明は多くの異なる形式で具体化することができ、ここに示される態様に限定されるものではない。これらの態様は本発明の開示が綿密で完全であるように説明されており、当業者に本発明の範囲を十分に伝達できるであろう。同じ数字は明細書を通じて同じ構成要素を示す。

【0012】本発明において、用語の“酸性フッ化アンモニウム”は全てのアンモニウムポリ(フッ化水素)錯体及びアンモニウムフルオロメタレート(fluorometallate)ポリ(フッ化水素)錯体を含む。酸性フッ化アンモニウムの組成は $\text{NH}_4\text{M}_y\text{F}_z(\text{HF})_x$ の酸・塩基化学量論比によって一般的に記述することができ、ここで、Mは



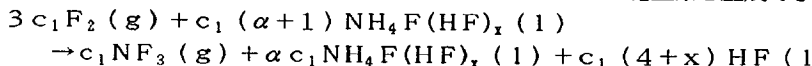
反応2



反応3

ここで、(1)は液相中の化学種を示す。

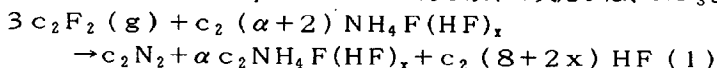
【0014】反応2又は反応3からの酸性フッ化アンモ



)

反応4

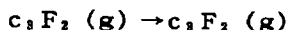
ここで、 $c_1$ は反応により $\text{NF}_3$ を生じる $\text{F}_2$ の画分であり、また $\alpha$ は化学量論的供給速度に対する $\text{NH}_4\text{F}(\text{H}$



反応5

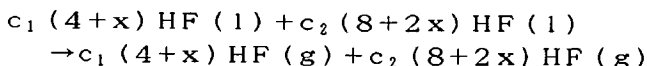
ここで、 $c_2$ は反応により $\text{N}_2$ を生じる $\text{F}_2$ の画分である。

【0015】或いは、 $\text{F}_2$ は以下の反応6に示すように反応することなく $\text{NF}_3$ 反応器を通過できる。



反応6

ここで、 $c_3$ は反応しない $\text{F}_2$ の画分である。上述の分析



反応7

【0016】図2は与えられた一組のプロセスパラメータにおけるベンチスケールのバッチ $\text{NF}_3$ 実験の推定 $\text{F}_2$ 反応収量分布( $c_1$ ,  $c_2$ , 及び $c_3$ )の図表である。この分析結果は、最適値(即ち、 $\text{NF}_3$ の最高収量を生じる溶融物酸性度値よりも小さい)よりも小さい $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 溶融物酸性度値に関して、反応5が主に低い $\text{NF}_3$ 転化率の原因となることを示す。最適値よりも大

元素の周期表の第IA~VA族、第IB~VIIB族及び第VIII族から成る群から選ばれる金属又はその混合物であり、 $y$ は0~12であり、 $z$ は1~12であって、錯体の電荷的中性を維持するために選ばれ、そして $x$ は溶融物酸性度値である。好ましい態様において、 $y$ は0、 $z$ は1であり、従って $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ の酸・塩基化学量論比を有する錯体を生じる。しかしながら、その他の酸性フッ化アンモニウム錯体も本発明から外れることなく使用できる。

【0013】本発明に含まれる $\text{NH}_3$ 製造方法の化学反応を以下に簡単に記述する。酸性フッ化アンモニウム溶融物中間体、 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ (ここで $x$ は溶融物酸性度値である)、は典型的に下記に反応2を経由する気体アンモニアと気体 $\text{HF}$ との反応により生成するか、又は下記に反応3を経由する気体アンモニアと $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 溶融物との反応により生成する。

ニウム生成物は気体フッ素と反応して以下の反応4を経由して所望の三フッ化窒素を生成できる。

$\text{F}_x(1)$ の生成速度の比率である。主要な競争反応である以下の反応5は、 $\text{NF}_3$ よりもむしろ $\text{N}_2$ を生じる。

結果から、反応4~6は全てのフッ素反応( $c_1+c_2+c_3=1$ )を示すことが推定される。 $\text{HF}$ 副生物は反応7を経由する蒸発により $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 溶融物から除去できる。

きい $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 溶融物酸性度値に関しては、未反応 $\text{F}_2$ (反応6)が主に低い $\text{NF}_3$ 転化率の原因となる。

【0017】また図2は従来の $\text{F}_2$ 反応路Aと好ましい $\text{F}_2$ 反応路Bを示す。米国特許No. 5,637,285に記述された方法では、フッ素は単一の気泡塔又は単一の攪拌タンク中において $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 溶融物に接触する。両形式の反応器は実質的に単一の $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$

酸性度レベルで作動し、その結果 $F_2$ 供給物は反応路Aで示すように、一定の溶融物酸性度値において $NF_3$ に転化する。これに対して、好ましい反応路Bは先ずフッ素ガスを最適値より大きい酸性度 $x$ 値を有する $NH_4F(HF)_x$ 溶融物に接触させ、これによりフッ素の反応率は低くなるが、 $NF_3$ の選択性は高くなり、次いで前記フッ素を漸進的に低下する酸性度 $x$ 値を有する $NH_4F(HF)_x$ 溶融物に接触させて、漸進的に高くなる $F_2$ 反応率と適度に減少する $NF_3$ の選択性を得る。この方法により、最適の $NH_4F(HF)_x$ 溶融物酸性度値又はバルク $NH_4F(HF)_x$ 溶融物酸性度 $x$ 値に関する詳細な知識を持つことなく、ほぼ最適の $NF_3$ 転化率を達成できる。

【0018】本発明は最適設定値にバルク酸性フッ化アンモニウムの溶融物酸性度値の厳密な維持を必要とすることなく、酸性フッ化アンモニウム中間体を利用する三フッ化窒素の効率的な方法及び装置を提供する。本発明の方法において、フッ素含有供給物流は $NH_4M_xF_x(HF)_x$ （ここで、 $x$ は溶融物酸性度値である）のような液体酸性フッ化アンモニウムと反応帯中で一定の時間及び三フッ化窒素を生じるのに十分な条件の下で接触する。上述の反応路Bを良好にエミュレートするために、フッ素含有供給物流と接触する液体酸性フッ化アンモニウムの有効溶融物酸性度 $x$ 値は前記接触工程を通じて減少する。前記フッ素含有気泡と接触する液体酸性フッ化アンモニウムの“有効溶融物酸性度 $x$ 値”は反応器動作状態（即ち、反応器の温度及び圧力）において前記フッ素含有気泡中のフッ化水素（HF）の分圧と平衡状態にある溶融物酸性度値である。好ましくは、前記減少工程は前記液体酸性フッ化アンモニウムの有効溶融物酸性度値を、反応帯状態で最高の三フッ化窒素収量を生じる最適値を越える値から、ほぼ前記最適値まで減少させることを含む。前記最初の有効溶融物酸性度値は反応帯中のバルク液体酸性フッ化アンモニウムの溶融物酸性度値よりも少なくとも約0.05大きく、好ましくは少なくとも約0.1大きく、又は少なくとも約0.3大きい。例えば、一つの態様では、溶融物酸性度値は約1.8～約2.0の初期値から約1.6～約1.8の低値まで減少する。

【0019】一つの態様において、前記接触工程は攪拌タンク又は気泡塔のような連続した反応器又はステージの中で実施され、ここでそれぞれの反応器は漸進的に低下するバルク溶融物酸性度 $x$ 値を有する酸性フッ化アンモニウムを含有する。この態様では、前記フッ素含有ガスは好ましくは酸性フッ化アンモニウムと向流で接触する。フッ素含有供給物流が最初の反応器又は段階を出るにつれて、このフッ素含有供給物流中のHFの分圧は最初の段階の酸性フッ化アンモニウムのバルク溶融物酸性度 $x$ 値と平衡状態になる。その結果、第2段階における酸性フッ化アンモニウムの初期有効溶融物酸性度 $x$ 値は第2段階等のバルク溶融物酸性度 $x$ 値よりも高くなるで

あろう。

【0020】単一の反応段階のみを必要とする好ましい態様において、フッ化水素（HF）は化学元素のフッ素に添加され、その結果、ガス状供給物の混合物が反応帯中の液体バルク酸性フッ化アンモニウムに最初に接触するため、有効溶融物酸性度 $x$ 値はバルク酸性フッ化アンモニウムの溶融物酸性度 $x$ 値よりも大きくなる。前記フッ素含有気泡に接触する液体酸性フッ化アンモニウムの有効溶融物酸性度値は気泡が反応帯を通過するにつれて減少する。上述したように、前記フッ素含有気泡に接触する液体酸性フッ化アンモニウムの有効溶融物酸性度 $x$ 値は反応器動作状態において気泡中のHF分圧と平衡状態になる溶融物酸性度値である。前記気泡が反応帯に入る時の最初の有効溶融物酸性度 $x$ 値は反応帯へのフッ素含有供給物流中のHF分圧と平衡状態になる溶融物酸性度 $x$ 値である。前記気泡が反応帯を出る時まで、前記気泡のHF分圧はバルク溶融物酸性度値と実質的に平衡状態にある。従って、前記有効溶融物酸性度 $x$ 値及びバルク溶融物酸性度値は気泡が反応帯を出る時にほぼ等しくなる。バルク酸性フッ化アンモニウムの溶融物酸性度 $x$ 値は反応帯中に含まれる酸性フッ化アンモニウムのバルク容積の酸性度値として定義される。酸性フッ化アンモニウムは反応帯内で一般によく混合されるため、バルク酸性度値は反応帯を通じて均一であると推定される。反応帯は酸性フッ化アンモニウム及びフッ素含有供給物流がフッ化水素を生成できる状態で接触する場所として定義される。

【0021】本質的に、フッ化水素を反応体供給物に添加すると、各ガス状供給物気泡は図2に示す好ましい反応路Bに沿って移動する。例えば、それぞれの $F_2-HF$ 気泡が最適レベル又はそれより僅かに低いレベルの溶融物酸性度値を有するバルク酸性フッ化アンモニウム溶融物を通過する場合、有効溶融物酸性度値は初めは最適の酸性度値又はそれ以上であり、次いで前記気泡が酸性フッ化アンモニウムと相互作用するにつれて低下する。フッ素含有気泡が反応帯を出る時までには、前記気泡内のフッ化水素の分圧は実質的に前記バルク酸性フッ化アンモニウムの溶融物酸性度値と平衡状態にある。その結果、前記有効溶融物酸性度値と反応帯を出る気泡のバルク溶融物酸性度値は実質的に等しい。

【0022】方程式E1はフッ化水素及び化学元素のフッ素を含有する供給物ガスに関する有効 $NH_4F(HF)_x$ 溶融物酸性度 $x$ 値の有益な評価を与える。

$$\text{Log}P = \frac{\left[ \frac{x-1}{x} \right] - 0.5559 + 6.642 \times 10^{-3}t}{0.1620 + 1.147 \times 10^{-3}t}$$

方程式E1

ここで、 $t$ は $NH_4F(HF)_x$ 溶融物の温度 $^{\circ}C$ であり、 $x$ は溶融物酸性度値であり、そして $P$ はフッ化水素の蒸気



圧mmHgである。一つの複雑な要素は、有効フッ化水素の分圧が他の反応帯の動作条件、特に含水量の重要な関数である可能性があることである。フッ化水素の分圧は酸性フッ化アンモニウムの含水量が少し増加すると劇的に減少する。この及びその他の類似の制約にもかかわらず、経験によると、方程式E1は化学元素のフッ素を含有する供給物ガス中のフッ化水素の分圧を設定する確実な手引きを与える。上述のように、フッ素供給物中のHFの分圧は酸性フッ化アンモニウムの最初の有効な溶融物酸性度 $\times$ 値が測定されたバルク酸性フッ化アンモニウムの溶融物酸性度 $\times$ 値よりも大きくなるように設定される。

【0023】本発明の装置10の一つの態様を図1に示す。ここに示されるように、化学元素のフッ素を含有する供給物流1は反応器100に供給される。供給物流の流量は典型的にタンクの断面積の平方メートル当り毎秒約0.01〜約0.05立方メートルである。図1に概略的に示されるように、フッ素含有ガス供給物流1は混合点12でガス状フッ化水素流と混合される。一般に、再循環された液体フッ化水素流5はフッ素含有供給物流1と混合される前にヒーター1000を気化される。フッ素及びフッ化水素から成る生成したガス混合物14は次いで反応器100に送られる。好ましくは、ガス状供給物の混合物14中のフッ化水素の分圧は反応器100の130℃の動作温度において、少なくとも約15kPa（少なくとも約1.49の有効酸性フッ化アンモニウムの溶融物酸性度 $\times$ の値に相当する）であり、より好ましくは少なくとも約25kPa（少なくとも約1.67の有効酸性フッ化アンモニウムの溶融物酸性度値に相当する）である。一つの態様では、供給物流中のHFの分圧は反応器100の動作条件において約15〜約60kPaであり、好ましくは約30〜約50kPaである。

【0024】再循環された酸性フッ化アンモニウム $[\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x]$ 流6も反応器100に送られる。図示のように、要求はされないが、ガス供給物の混合物14は反応器100に導入される前に再循環流6と結合してもよい。この態様では、“反応帯”は前記2つの流れが混ぜられた後に反応器100に導かれる配管の部分を含むことができる。或いは、前記2つの流れ6及び14は別々の配置で反応器100に導入できる。再循環された酸性フッ化アンモニウム流6は好ましくは化学量論的供給量よりも少なくとも約1000倍大きい流量で反応器100に入り、より好ましくは化学量論的供給量よりも少なくとも約2000倍大きい流量で反応器100に入り、そして最も好ましくは化学量論的供給量よりも少なくとも約2500倍大きい流量で反応器100に入る。

【0025】一つの態様において、反応器100に入る酸性フッ化アンモニウム溶融物は約1.8より小さいバルク溶融物酸性度値を有し、より好ましくは約1.6より小さいバルク溶融物酸性度値を有する。一つの態様に

おいて、反応器100中のバルク溶融物酸性度値は約1.5以下である。上述のように、ガス供給物流14中にフッ化水素が存在すると、ガス供給物に接触する液体酸性フッ化アンモニウムの最初の有効溶融物酸性度値は反応器100中の前記バルク溶融物物質の酸性度値よりも高くなる。好ましくは、最初の有効溶融物酸性度値は反応器100中のバルク液体酸性フッ化アンモニウムの溶融物酸性度値よりも少なくとも約0.05大きく、より好ましくは前記溶融物酸性度値よりも少なくとも約0.1大きい、又は少なくとも約0.3大きい。

【0026】三フッ化窒素の収量は酸性フッ化アンモニウムの融点に到達するまで、温度の減少につれて増大するため、反応器100を低温で動作させ、そして温度勾配を最小にすることが有利である。三フッ化窒素の生成に伴う反応の発熱が極めて高いにもかかわらず、反応器100中の最大温度上昇は酸性フッ化アンモニウム流6の流量を大きくすることにより僅か約4〜5℃に制限できる。また、反応器100、再生器200（以下に述べる）及び連続配管は装置10から過剰な熱を除去するための十分な表面積を提供する。更に、反応器100と再生器200との間の連続配管が適切な大きさに設定される場合、再循環流6の流量はフッ素含有供給物流1の流量に略比例し、このフッ素含有供給物流1の流量は反応熱に略比例する。従って、反応器100の最高温度上昇は適度に増大して、フッ素供給物流1の流量を増大させるであろう。

【0027】反応器100は好ましくは攪拌タンク反応器であるが、バブル塔のような公知の他の反応器も使用できる。好ましい態様では、反応器100はタービン又は気体-液体混合物の攪拌に有用なその他の公知の攪拌装置を含む。図示のように、一つの態様において、この攪拌装置はエアレーション羽根車130及びこの羽根車に供給物流を導く立ち管18を含む。前記タービン又はその他の攪拌装置に入力される電力は好ましくは酸性フッ化アンモニウム溶融物の立方メートル当り約1キロワットより大きく、より好ましくは前記溶融物の立方メートル当り約5キロワットより大きい。反応器100中の酸性フッ化アンモニウム溶融物の深さは好ましくは約1メートルより大きく、より好ましくは約2メートルより大きい。反応器100は好ましくは約80〜約200kPaの圧力及び約120〜約150℃の温度で動作する。

【0028】一つの態様において、ガス生成物のバイパス管路30は反応器100の頂部から後述のデミスター500まで、又は反応器100と再生器200との間の中間点まで延びる。バイパス管路30の主な目的は反応器の操業停止の前に反応器100をパージする能力を持つことである。またバイパス管路30中の流量は、正常な反応器操作を通じて、再循環酸性フッ化アンモニウム $[\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x]$ 流6の流量及び再生器200へのガス

流を減少させるために使用できる。前記最大流6の流量及び再生器200への最大ガス流は反応器100からデミスター500へのバイパス管路30を通るガス流を使用しないで達成され、これは通常好ましい操作方法である。反応器100からデミスター500へのバイパス管路30のガス流が過度であると、反応器中の溶融物の高さ110と再生器中の溶融物の高さ210との間の高度差120が減少し、これは好ましくない。

【0029】反応器生成物流7は反応器100から取り出されて、再生器200へ供給される。反応生成物流7は三フッ化窒素、フッ化水素及び反応器100で生じた窒素、更に同伴された酸性フッ化アンモニウム溶融物及び少量の未反応フッ素を含む。反応器生成物流7の流量は典型的に毎秒タンクの横断面積の平方メートル当たり約0.1〜約0.5立方メートルである。必要な場合には、装置10の始動を通じて、窒素流28を反応生成物流7中に導入できる。

【0030】再生器200は反応器100と同じ形式の攪拌タンクを含有できる。反応器100と同様に、前記タービン又はその他の攪拌装置に入力される電力は好ましくは酸性フッ化アンモニウム溶融物の立方メートル当たり約1キロワットより大きく、より好ましくは前記溶融物の立方メートル当たり約5キロワットより大きい。図示のように、この攪拌装置は好ましくはエアレーション羽根車220及びこの羽根車に供給物流を導く立ち管22を含む。

【0031】再生器200は反応器100よりも低い圧力で動作する。再生器200の動作圧力は反応器100の動作圧力よりも少なくとも約50kPa低い。1つの態様では、再生器200の圧力は約5〜約20kPaである。再生器200の圧力が低いと、再生器200に入る液体酸性フッ化アンモニウムからのガス状フッ化水素の放出が促進される。反応器100と再生器200の間に動作する圧力差は好ましくは反応器100より高く再生器200を上げることで達成され、その結果、反応器100の圧力は前記高度差から生じる液体ヘッド圧力を再生器200の圧力に加えたものになる。再生器200内の酸性フッ化アンモニウム溶融物表面210と所望の圧力差に達するのに必要とされる反応器100内の溶融物表面110との間の必要な高度差120は典型的な酸性フッ化アンモニウム溶融物の比重1.3を用いて概算される。2つのタンクの100及び200内の酸性フッ化アンモニウム溶融物の残留量を少し調整することにより、再生器200内の溶融物の高さ210を制御できる。一つの態様において、高さ120は少なくとも約6メートル、より好ましくは少なくとも約8メートルである。再生器200の動作温度は好ましくは反応器100よりもわずかに約5℃低い。

【0032】三フッ化窒素、フッ化水素、窒素及び同伴の酸性フッ化アンモニウムを含む再生生成物流16は再

生器200から取り出されて、デミスター500へ送られ、ここで同伴の酸性フッ化アンモニウムが補給の酸性フッ化アンモニウム流9と向流接触することにより回収される。この技術分野で知られているように、他の形式の装置も生成物流16から前記同伴の液体を分離できる。

【0033】前記補給の酸性フッ化アンモニウムは第2反応器400内で製造され、ここでフッ化水素流8及びアンモニア流2が混合され反応して、酸性フッ化アンモニウム溶融物を生成する。この反応は極めて発熱的であるため、冷却壁流下膜反応器が好ましい。好ましくは、第2反応器400を出る酸性フッ化アンモニウム流9の溶融物酸性度値は少なくとも約1.8であり、より好ましくは少なくとも約2.0である。比較的高い溶融物酸性度値の補給流9を使用すると、再生器生成物流16の温度を急速に低下させて、三フッ化窒素の分解を最小にできるため、有利である。更に、溶融物酸性度値を高くすると、第2反応器400を一般的な40℃の冷却水で冷却できる。

【0034】上述したように、再生器200からの酸性フッ化アンモニウム溶融物は流れ6を経由して反応器100に再循環される。好ましくは、この再循環酸性フッ化アンモニウムは、気体/液体の分離を助ける静止帯を提供する気体-液体分離器300に通される。気体-液体分離器300から出るガス流20は好ましくはデミスター500に向かう再生器生成物流16と結合するか、又はデミスターに直接供給される。気体-液体分離器300の主な目的は流れ6と流れ7との間に十分な密度差を生じさせることであり、その結果、流れ6中に好ましい酸性フッ化アンモニウムの流量が達成される。しかしながら、流れ6中にかなりの量のガスの吸収が本発明では許容される。

【0035】同伴された酸性フッ化アンモニウムの除去に続いて、ガス状生成物流10がデミスター500から除去され、そして好ましくはフッ化水素から粗三フッ化窒素生成物を分離するように設計された連続するプロセス段階に供給される。図示のように、一つの態様では、ガス状生成物流10は真空ポンプ供給物冷却器600に通される。好ましくは、真空ポンプ供給物冷却器600は生成物流10の温度を約50℃より低い温度に減少させる。次いで生成物流10は、好ましくは段間冷却のドライ真空ポンプを含む真空ポンプ700に通される。真空ポンプ700の吐出圧は好ましくは大気圧よりもわずかに大きい。その後、生成物流10は好ましくは還流冷却器を備える気体-液体分離器800に入る。この分離機800はガスの出口26と液体の出口24を含む。粗三フッ化窒素流3は好ましくは生成物流10中に認められる約1%未満のフッ化水素を含有する。これは還流冷却器900を用いて約-30℃の温度で達成できる。粗生成物流3は次いで販売し易い製品を製造するために公

知の清浄化技術を用いて清浄化されてもよい。

【0036】図1に示すように、分離器800の液体出口24は工程の5及び8で使用された2種類のフッ化水素流と流体連絡し、これによりフッ化水素の再循環が可能になる。また、副生物のフッ化水素流4が必要に応じて前記工程から除去されてもよい。

【0037】以下の方法が反応器100及び再生器200の動作圧力を決定し、そして酸性フッ化アンモニウムの溶融物酸性度値を制御するために使用されてもよい。上述したように、実質的に全てのフッ化水素を生成物流10から回収するのに十分低い温度で還流冷却器900を作動させることが好ましい。アンモニア供給物流2の流量と副生物のフッ化水素流4の流量はフッ素供給物流1の流量と反応4～6中の $c_1$ 、 $c_2$ 、及び $c_3$ の期待値に基づいて概算できる。次いで、再生器200中の圧力が適当な流れ6及び8の流量を与えるために決定されて

もよい。上述したように、これにより再生器200の圧力は約5～20kPaの範囲内になる。再循環流6及び反応器生成物流7の酸性フッ化アンモニウム溶融物酸性度、又は反応器100又は再生器200の溶融物の残留量中の酸性フッ化アンモニウム溶融物酸性度を定期的に測定することが $c_1$ 、 $c_2$ 、及び $c_3$ の推定値及び流れ2及び4の流量を更新するために採用されてもよい。反応器100、再生器200及び相互接続配管中のフッ化水素の残留量は副生物流4の流量に比べて大きいので、フッ素の供給速度、アンモニウムの供給速度又は $c_1$ 、 $c_2$ 、及び $c_3$ の値に関する概算に実質的な誤りがあっても、流れ6及び7における酸性フッ化アンモニウムの溶融物酸性度値の変化は遅くなるであろう。

【0038】下記の表1～3は図1におけるいくつかの標識化流に関する典型的な流れの特性の要約を示す。

【表1】

種類	流れの番号			
	1	2	3	4
kg/hr				
F2(g)	66.12	-	1.98	-
NF3(g)	-	-	31.71	-
N2(g)	-	-	3.25	-
NH3(g)	-	11.56	-	-
NH4HF2(溶融物)	-	-	-	-
HF(g)	1.30	-	1.38	-
HF(l)	-	-	-	40.65
HF(溶融物)	-	-	-	-
合計, kg/hr	67.42	11.56	38.33	40.65
T, °C	25.0°C	25.0°C	-30.0°C	-30.0°C
P, kPa	144	140	120	120
$x_{\text{NH}_4\text{F(HF)}}$	-	-	-	-
平均 MW	37.35	17.03	56.04	20.01

【表2】

【0039】

種類	流れの番号			
	5	6	7	8
kg/hr				
F <sub>2</sub> (g)	-	-	1.98	-
NF <sub>3</sub> (g)	-	-	31.71	-
N <sub>2</sub> (g)	-	-	3.25	-
NH <sub>3</sub> (g)	-	-	-	-
NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> (溶融物)	-	84,052.82	84,014.11	-
HF(g)	14.36	-	1.80	-
HF(l)	-	-	-	45.58
HF(溶融物)	-	14,650.88	14,732.62	-
合計, kg/hr	14.36	98,703.70	98,785.47	45.58
T, °C	25.0°C	126.0°C	130.0°C	-30.0°C
P, kPa	144	120	148	120
x, NH <sub>4</sub> F(HF) <sub>x</sub>	-	1.497	1.500	-
平均 MW	20.01	44.75	44.70	20.01

【0040】

【表3】

種類	流れの番号	
	9	10
kg/hr		
F <sub>2</sub> (g)	-	1.98
NF <sub>3</sub> (g)	-	31.71
N <sub>2</sub> (g)	-	3.25
NH <sub>3</sub> (g)	-	-
NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> (溶融物)	38.71	-
HF(g)	-	101.98
HF(l)	-	-
HF(溶融物)	18.43	-
合計, kg/hr	57.14	138.92
T, °C	80.0°C	78.9°C
P, kPa	140	15
x, NH <sub>4</sub> F(HF) <sub>x</sub>	-	-
平均 MW	35.72	24.32

【0041】実施例1

図3のデータはフッ化水素をフッ素供給物に添加する有効性を示す。図3で与えられた反応器の動作条件において、最適の溶融物酸性度 $x$ 値は約1.7である。35 kPaのHFの分圧は約1.8の最初の有効溶融物酸性度 $x$ 値に等しい。F<sub>2</sub>供給物にHFを添加すると、1.7の最適値より小さいバルクNH<sub>4</sub>F(HF)<sub>x</sub>溶融物酸性度 $x$ 値の悪影響を劇的に低下させることを図3のデータは示す。このNH<sub>4</sub>F(HF)<sub>x</sub>溶融物酸性度 $x$ 値を越えて、HFをフッ素供給物に添加すると、NF<sub>3</sub>転化率とNH<sub>4</sub>F(HF)<sub>x</sub>溶融物酸性度値との間の関係に少し効果があ

る。最適の性能は最適のバルク溶融物酸性度値における最初の有効溶融物酸性度値で達成されるであろう。しかしながら、本発明の利点の一つは使用者が前記最適値より僅かに大きい最初の有効溶融物酸性度 $x$ 値及び前記最適値より僅かに下のバルクNH<sub>4</sub>F(HF)<sub>x</sub>溶融物酸性度値を選択できることである。従って、反応器の動作条件の検出されない変化又はNH<sub>4</sub>F(HF)<sub>x</sub>酸性度値の偏位に基づく最適のNH<sub>4</sub>F(HF)<sub>x</sub>酸性度値の変化に対して、NF<sub>3</sub>の生成率が敏感になることは極めて少ないであろう。またフッ素供給物中にHFを存在させると、酸性フッ化アンモニウムによる封鎖の可能性が低下するため、スパージャー又は他の気泡装置の信頼性及び操作が改善される。

【0042】本発明の多くの変更とその他の態様が本発明に関連する技術の専門家であって、上述の記述と関連する図面に示された教えの利益を持つ者に思い浮かぶであろう。従って、本発明は開示された特定の態様に限定されず、また変更及び他の態様は添付の特許請求の範囲内に含まれるものである。特定の用語がここに採用されるが、これらは一般的で記述的な意味だけで使用され、何ら限定を目的とするものではない。

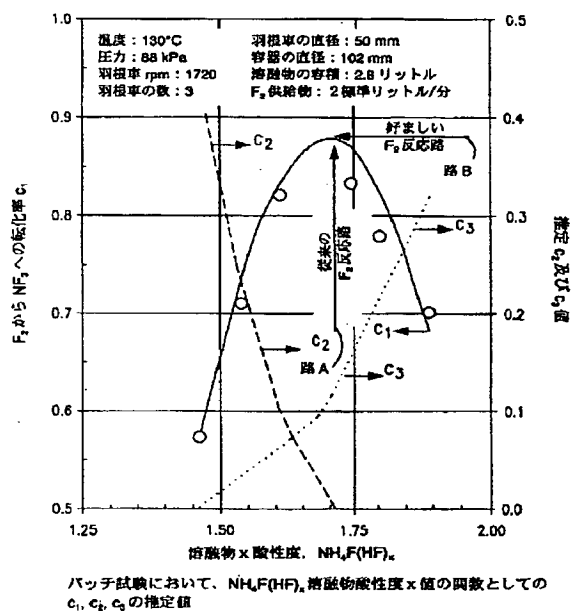
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の装置の一つの態様の工程フローダイアグラムである。

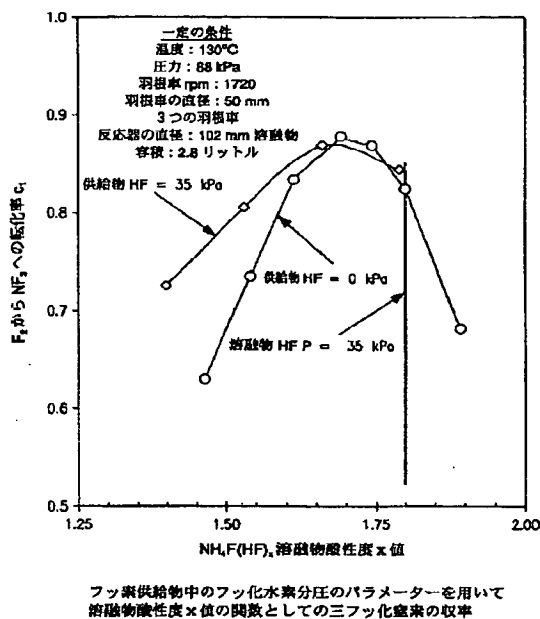
【図2】バッチで行われるベンチスケール実験において、NH<sub>4</sub>F(HF)<sub>x</sub>溶融物酸性度 $x$ 値の関数としての推定F<sub>2</sub>反応分布( $c_1$ ,  $c_2$ , 及び $c_3$ )のグラフである。

【図3】フッ素供給物中の異なるフッ化水素の分圧におけるNH<sub>4</sub>F(HF)<sub>x</sub>溶融物酸性度 $x$ 値の関数としての三フッ化窒素の収率のグラフである。

【図2】



【図3】

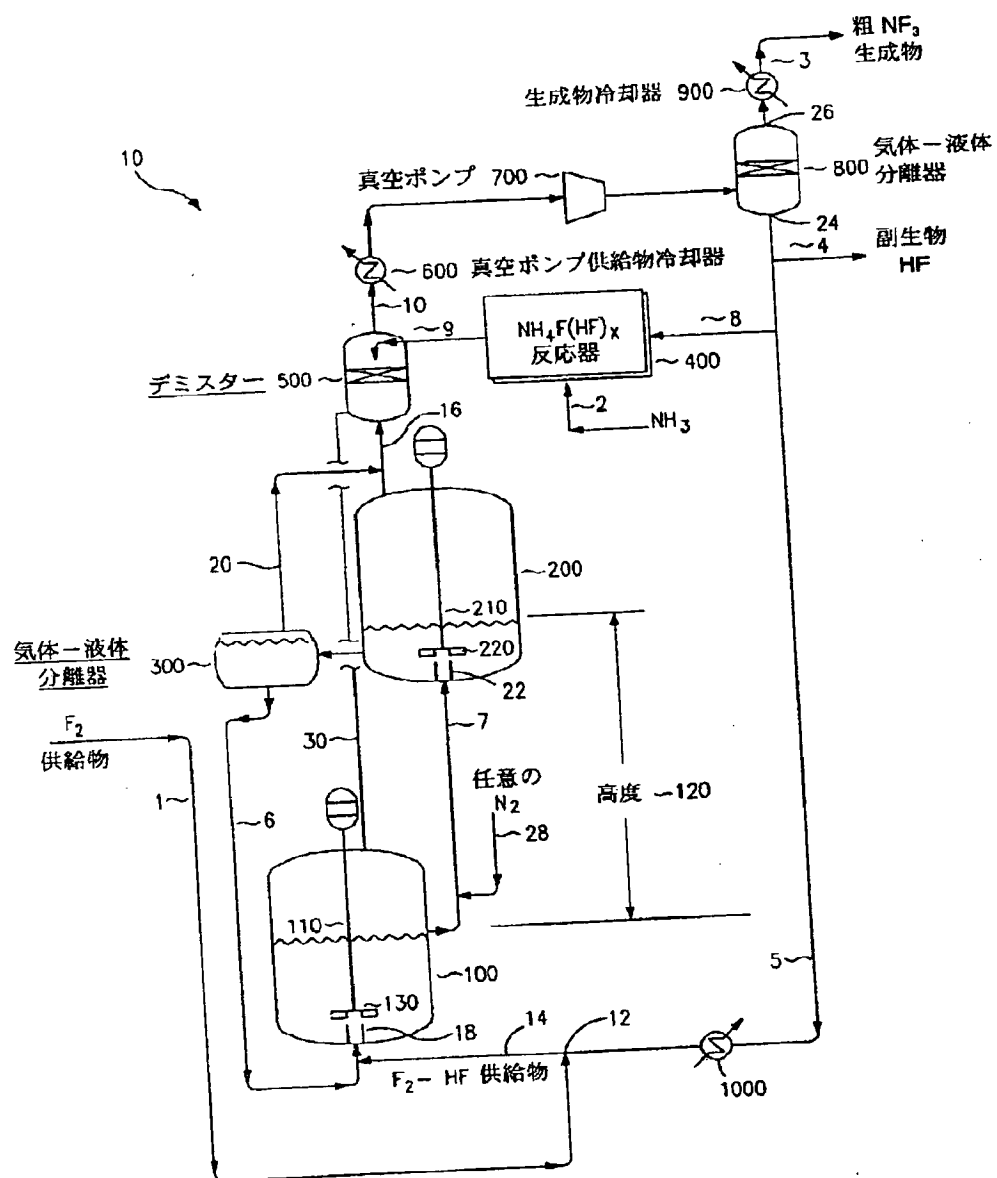


フロントページの続き

(71)出願人 501478034  
 ザ・サウス・アフリカン・ニュークリア・  
 エナジー・コーポレーション・リミテッド  
 南アフリカ共和国プレトリア、チャーチ・  
 ストリート・ウエスト、ベリンダバ

(72)発明者 ドナルド・ブレンティス・サッチェル、ジ  
 ユニア  
 アメリカ合衆国ニュージャージー州07922  
 -1268, バークレー・ハイツ, ダリア・レ  
 ーン 6  
 (72)発明者 ヨハネス・ペトラス・レ・ルー  
 南アフリカ共和国プレトリア、モアレタ・  
 パーク, トールマリン・ストリート 756

【図1】



【外国語明細書】

1. Title of Invention  
METHOD AND APPARATUS FOR THE PRODUCTION OF NITROGEN  
TRIFLUORIDE

2. Claims

1. A method of producing nitrogen trifluoride, comprising:  
providing a fluorine-containing feed stream;  
contacting the fluorine-containing feed stream with liquid ammonium  
acid fluoride in a reaction zone for a time and under conditions sufficient to produce  
nitrogen trifluoride,  
decreasing the effective melt acidity value of the liquid ammonium  
acid fluoride during said contacting step; and  
removing a reaction product stream comprising nitrogen trifluoride  
from the reaction zone.
2. A method according to Claim 1, wherein said contacting step comprises  
contacting the fluorine-containing feed stream with liquid ammonium acid fluoride in  
a series of reactors, wherein each successive reactor contains ammonium acid fluoride  
having a progressively lower bulk melt acidity value.
3. A method according to Claim 1, wherein said decreasing step comprises  
decreasing the effective melt acidity value of the liquid ammonium acid fluoride from  
a value above the optimum value resulting in the highest nitrogen trifluoride yield at  
reaction zone temperature and pressure to approximately the optimum value.
4. A method according to Claim 1, wherein the fluorine-containing feed  
stream comprises elemental fluorine and hydrogen fluoride.
5. A method according to Claim 1, wherein the ammonium acid fluoride has  
an acid-base stoichiometry of  $\text{NH}_4\text{M}_y\text{F}_z(\text{HF})_x$ , wherein M is a metal selected from the  
group consisting of Group IA through VA, Group IB through VIIB and Group VIII of  
the Periodic Table of Elements or mixtures thereof; y is 0-12; z is 1-12; and x is the  
melt acidity value.
6. A method of producing nitrogen trifluoride, comprising:

providing a gaseous mixture of elemental fluorine and hydrogen fluoride;

feeding the gaseous mixture into a reaction zone containing a bulk ammonium acid fluoride;

contacting the gaseous mixture with the bulk liquid ammonium acid fluoride for a time and under conditions sufficient to produce nitrogen trifluoride, wherein the initial effective melt acidity value of the ammonium acid fluoride is greater than the melt acidity value of the bulk liquid ammonium acid fluoride; and

removing a reaction product stream comprising nitrogen trifluoride from the reaction zone.

7. A method according to Claim 6, wherein the initial effective melt acidity value is at least about 0.05 greater than the melt acidity value of the bulk liquid ammonium acid fluoride in the reaction zone.

8. A method according to Claim 6, wherein the bulk liquid ammonium acid fluoride melt acidity value is less than about 1.8.

9. A method according to Claim 6, wherein the initial partial pressure of hydrogen fluoride in the gaseous mixture is at least about 15 kPa at the operating temperature and pressure of the reaction zone.

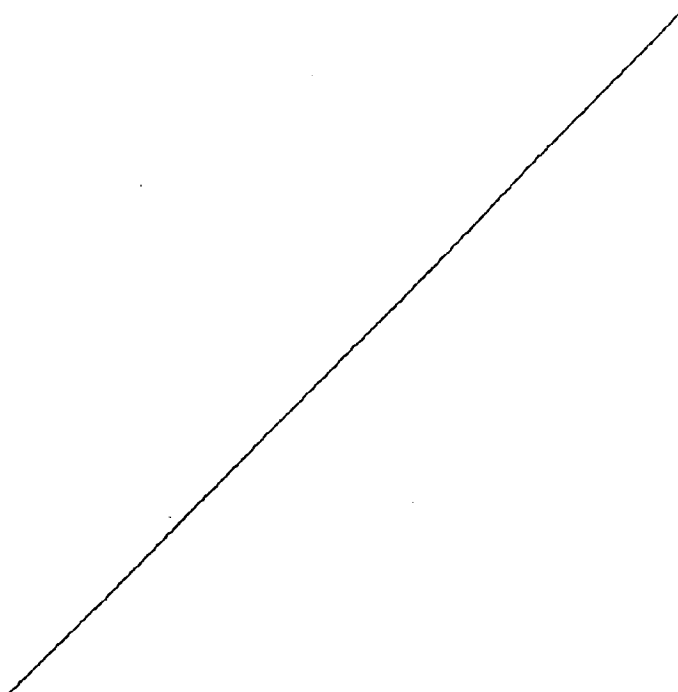
10. A method according to Claim 6, wherein the operating temperature of the reaction zone is about 120 to about 150°C, and the operating pressure of the reaction zone is about 80 to about 200 kPa.

11. A method according to Claim 6, wherein said contacting step occurs in a stirred tank reactor.

12. An apparatus for producing nitrogen trifluoride, comprising:  
a gaseous mixture supply comprising elemental fluorine and hydrogen fluoride; and



a first reactor in fluid communication with said gaseous mixture supply and comprising a reaction zone and an outlet, wherein said reaction zone is operatively positioned to contact said gaseous mixture with a bulk liquid ammonium acid fluoride.



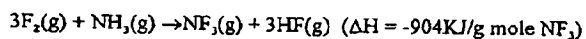
## 3. Detailed Description of Invention

## FIELD OF THE INVENTION

The present invention is directed to a process and apparatus for the production of nitrogen trifluoride and hydrogen fluoride from ammonia and elemental fluorine using an ammonium acid fluoride melt intermediate.

## BACKGROUND OF THE INVENTION

Nitrogen trifluoride can be produced by the gas phase reaction of ammonia and fluorine. Reaction 1 illustrates the desired gas phase  $\text{NF}_3$  production reaction.



Reaction 1

wherein (g) denotes the gas phase. A solid catalyst is often used to lower the required operating temperature, which increases the  $\text{NF}_3$  yield. However, it is very difficult to control the reactor temperature with this highly exothermic reaction. As a result, the gas phase ammonia and fluorine reaction produces substantial quantities of HF,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{F}_2$ , and  $\text{NH}_4\text{F}$ , with  $\text{NF}_3$  yields typically substantially less than ten percent.

United States Patent No. 4,091,081 teaches a higher-yield process that produces nitrogen trifluoride [ $\text{NF}_3$ ] and by-product ammonium acid fluoride [ $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ ] by contacting a molten ammonium acid fluoride [ $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ ] with gaseous fluorine [ $\text{F}_2$ ] and ammonia [ $\text{NH}_3$ ]. U.S. Patent No. 5,637,285 describes a similar process, wherein yield is further increased by utilizing a high level of mixing intensity and an ammonium acid fluoride having a HF/ $\text{NH}_3$  molar ratio greater than 2.55 (equivalent to a melt acidity x value of greater than 1.55). However, the process described in the '285 patent is undesirable for several reasons. The process disclosed in the '285 patent produces an ammonium acid fluoride waste stream, thereby creating disposal problems. Further, it is difficult to maintain the HF/ $\text{NH}_3$  molar ratio or x value of the bulk ammonium acid fluoride [ $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ ] at the desired level. There remains a need in the art for a high yield process for producing nitrogen trifluoride

without the above-mentioned drawbacks.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention provides a method and apparatus for producing nitrogen trifluoride using an ammonium acid fluoride melt intermediate without requiring precise control of the melt acidity value. The present invention comprises contacting a fluorine-containing feed stream with liquid ammonium acid fluoride, for example having the acid-base stoichiometry  $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ , wherein  $x$  is the melt acidity value, in a reaction zone for a time and under conditions sufficient to produce nitrogen trifluoride. During the contacting step, the effective melt acidity value of the liquid ammonium acid fluoride contacting the gaseous feed is decreased, while the bulk melt acidity value is held roughly constant. Preferably, the effective melt acidity value is decreased from a value above the optimum value resulting in the highest nitrogen trifluoride yield at the reaction zone operating conditions to approximately the optimum value. A reaction product stream comprising nitrogen trifluoride is removed from the reaction zone. In this manner, production of the undesirable by-product nitrogen is suppressed without sacrificing yield or requiring precise control of the bulk melt acidity  $x$  value at a single value.

One method of decreasing the effective melt acidity value during the contacting step is to contact the fluorine-containing feed stream with the liquid ammonium acid fluoride in a series of reactors, wherein each successive reactor contains ammonium acid fluoride having a progressively lower melt acidity value. In a preferred embodiment, the decreasing effective melt acidity value is accomplished by forming a gaseous mixture of elemental fluorine and hydrogen fluoride. The gaseous mixture is contacted with a bulk liquid ammonium acid fluoride in a reaction zone for a time and under conditions sufficient to produce nitrogen trifluoride. Due to the presence of the hydrogen fluoride in the gaseous feed, the initial effective melt acidity value in the reaction zone will be greater than the melt acidity value of the bulk liquid ammonium acid fluoride. In one embodiment, the initial effective melt acidity value is at least about 0.05 greater than the melt acidity value of the bulk liquid ammonium acid fluoride in the reaction zone, preferably at least about 0.1 greater, more preferably at least about 0.3 greater. The bulk liquid ammonium acid fluoride

melt acidity value is preferably less than about 1.8, more preferably less than about 1.6.

In one embodiment, a reaction product stream comprising nitrogen trifluoride and entrained liquid ammonium acid fluoride is removed from the above-described reaction zone. The reaction product stream is preferably introduced into a regeneration zone, such as a separate stirred tank, wherein the operating pressure of the regeneration zone is lower than the operating pressure of the reaction zone, causing release of gaseous hydrogen fluoride from the entrained liquid ammonium acid fluoride. A regeneration product stream comprising nitrogen trifluoride and hydrogen fluoride may then be removed from the regeneration zone and introduced into a separation zone in order to separate the hydrogen fluoride from the nitrogen trifluoride. At least a portion of the hydrogen fluoride separated in the separation zone is preferably recycled and vaporized for use in the gaseous feed mixture to the reaction zone.

It is also preferable to recycle liquid ammonium acid fluoride from the regeneration zone to the reaction zone. In one embodiment, the flow rate of recycled liquid ammonium acid fluoride to the reaction zone is sufficient to counteract the highly exothermic heat of reaction of nitrogen trifluoride production. For example, it is desirable for the flow rate of the recycled ammonium acid fluoride to be at least about 1,000 times the stoichiometric flow rate required to react with the fluorine in the feed stream, more preferably at least about 2,000, or even at least about 2,500 times, the stoichiometric flow rate. The recycled liquid ammonium acid fluoride preferably passes through a gas-liquid separation tank in order to separate a gas phase from the liquid ammonium acid fluoride prior to recycling the ammonium acid fluoride to the reaction zone. The gas phase collected in the separation tank is combined with the regeneration product stream.

A makeup stream of ammonium acid fluoride can be introduced into the process of the present invention as needed. The makeup stream may be produced by reacting ammonia with hydrogen fluoride in a second reaction zone. Preferably, the makeup ammonium acid fluoride stream is introduced into the regeneration zone. In one embodiment, the makeup ammonium acid fluoride stream is contacted with the regeneration product stream, for example in a demister, in order to recover entrained ammonium acid fluoride from the regeneration product stream. Alternatively,

ammonia may be fed directly to the first reaction zone to produce the ammonium acid fluoride.

The present invention also provides an apparatus for producing nitrogen trifluoride. The apparatus may include a supply of a gaseous mixture of elemental fluorine and hydrogen fluoride and a first reactor in fluid communication with the gaseous mixture supply. The reactor preferably comprises a reaction zone and an outlet, wherein the reaction zone is operatively positioned to contact the gaseous mixture with a bulk liquid ammonium acid fluoride. The apparatus may further include a regenerator in fluid communication with the outlet of the first reactor and comprising a regeneration zone and a product outlet. The regeneration zone is operatively positioned to separate a regeneration product stream comprising nitrogen trifluoride and hydrogen fluoride from liquid ammonium acid fluoride. The apparatus may further include a separator in fluid communication with the product outlet of the regenerator. The separator comprises a gaseous outlet and a liquid outlet, wherein the separator is operatively positioned to separate hydrogen fluoride in liquid form from gaseous nitrogen trifluoride.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Having thus described the invention in general terms, reference will now be made to the accompanying drawings, which are not necessarily drawn to scale, and wherein:

Figure 1 is a process flow diagram of an embodiment of the apparatus of the present invention;

Figure 2 is a plot of the estimated  $F_2$  reaction distribution ( $c_1$ ,  $c_2$ , and  $c_3$ ) as a function of the  $NH_4F(HF)_x$  melt acidity  $x$  value in batch bench scale experiments; and

Figure 3 is a plot of the nitrogen trifluoride yield as a function of the  $NH_4F(HF)_x$  melt acidity  $x$  value at different hydrogen fluoride partial pressures in the fluorine feed.

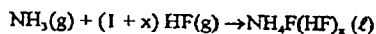
#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention now will be described more fully hereinafter with reference to the accompanying drawings, in which preferred embodiments of the invention are shown. This invention may, however, be embodied in many different

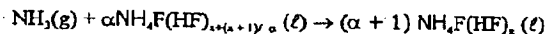
forms and should not be construed as limited to the embodiments set forth herein; rather, these embodiments are provided so that this disclosure will be thorough and complete, and will fully convey the scope of the invention to those skilled in the art. Like numbers refer to like elements throughout.

As used herein, the term "ammonium acid fluoride" includes all ammonium poly(hydrogen fluoride) complexes and ammonium fluorometallate poly(hydrogen fluoride) complexes. The ammonium acid fluoride compositions can be generically described by the acid-base stoichiometry of  $\text{NH}_4\text{M}_y\text{F}_z(\text{HF})_x$ , wherein M is a metal selected from the group consisting of Group IA through VA, Group IB through VIIB and Group VIII of the Periodic Table of Elements or mixtures thereof; y is typically 0-12; z is typically 1-12 and is chosen to maintain the charge neutrality of the complex; and x is the melt acidity value. In a preferred embodiment, y is 0 and z is 1, thus yielding a complex with an acid-base stoichiometry of  $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ . However, other ammonium acid fluoride complexes may be used without departing from the present invention.

A simplified description of the NF<sub>3</sub> production process chemistry involved in the present invention is given below. The ammonium acid fluoride melt intermediate,  $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ , wherein x is the melt acidity value, is typically formed by the reaction of gaseous ammonia with either gaseous HF via Reaction 2 below or  $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$  melt via Reaction 3 below.



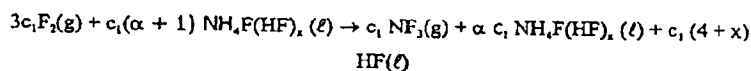
Reaction 2



Reaction 3

wherein (ℓ) denotes a species in the liquid phase.

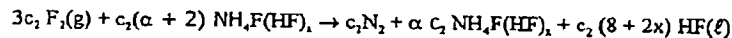
The ammonium acid fluoride product from either Reaction 2 or 3 can react with a gaseous fluorine feed to produce the desired nitrogen trifluoride product via Reaction 4 below.



Reaction 4

wherein  $c_1$  is the fraction of the  $F_2$  feed that reacts to produce  $NF_3$  and  $\alpha$  is the ratio of the  $NH_4F(HF)_x$  ( $\ell$ ) product rate to its stoichiometric feed rate.

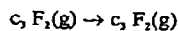
The major competing reaction, Reaction 5 below, produces  $N_2$  rather than  $NF_3$ .



Reaction 5

wherein  $c_2$  is the fraction of the  $F_2$  feed that reacts to produce  $N_2$ .

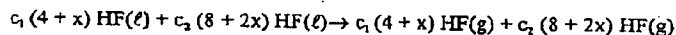
Alternatively,  $F_2$  could pass through the  $NF_3$  reactor without reacting as shown below in Reaction 6.



Reaction 6

wherein  $c_3$  is the fraction of the  $F_2$  feed that does not react. The above analysis assumes that Reactions 4 to 6 describe all the fluorine reactions ( $c_1 + c_2 + c_3 = 1$ ).

The HF by-product may be removed from the  $NH_4F(HF)_x$  melt by vaporization via Reaction 7.



Reaction 7

Figure 2 is a plot of the estimated  $F_2$  reaction yield distribution ( $c_1$ ,  $c_2$ , &  $c_3$ ) in bench scale batch  $NF_3$  experiments at a given set of process parameters. This analysis indicates that, for  $NH_4F(HF)_x$  melt acidity values less than the optimum value (i.e. less than the melt value resulting in the highest yield of  $NF_3$ ), Reaction 5 is primarily responsible for inferior  $NF_3$  conversion. For  $NH_4F(HF)_x$  melt acidity values greater than the optimum value, unreacted  $F_2$  (Reaction 6) is primarily responsible for inferior  $NF_3$  conversion.

Figure 2 also illustrates the conventional  $F_2$  reaction path A and the preferred  $F_2$  reaction path B. In the approach described in U.S. Patent No. 5,637,285, fluorine is contacted with the  $NH_4F(HF)_x$  melt in either a single bubble column or a single stirred tank. Both types of reactors operate at essentially a single  $NH_4F(HF)_x$  acidity level, such that the  $F_2$  feed is converted to  $NF_3$  in the presence of a constant melt acidity value, as shown by path A. In contrast, the preferred reaction path B initially contacts the fluorine gas with a  $NH_4F(HF)_x$  melt having an acidity  $x$  value greater than

optimum value, which would result in lower fluorine reaction rates, but higher  $\text{NF}_3$  selectivity, and then subsequently contacts the fluorine with  $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$  melts having progressively lower  $x$  acidity values to obtain progressively higher  $\text{F}_2$  reaction rates with only modest decreases in the  $\text{NF}_3$  selectivity. With this approach, one could achieve near optimum  $\text{NF}_3$  conversion without precise knowledge of either the optimum  $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$  melt acidity value or careful control of the bulk  $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$  melt acidity  $x$  value.

The present invention provides an efficient method and apparatus for the production of nitrogen trifluoride that utilizes an ammonium acid fluoride intermediate without requiring strict maintenance of the melt acidity value of the bulk ammonium acid fluoride at an optimum setpoint. In the method of the present invention, a fluorine-containing feed stream is contacted with a liquid ammonium acid fluoride, such as  $[\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x]$ , wherein  $x$  is the melt acidity value, in a reaction zone for a time and under conditions sufficient to produce nitrogen trifluoride. In order to better emulate the above-described reaction path B, the effective melt acidity  $x$  value of the liquid ammonium acid fluoride in contact with the fluorine-containing feed stream is decreased during the contacting step. The "effective melt acidity  $x$  value" of the liquid ammonium acid fluoride in contact with the fluorine-containing gas bubbles is the melt acidity value that would be in equilibrium with the hydrogen fluoride ( $\text{HF}$ ) partial pressure in the fluorine-containing gas bubbles at the reactor operating conditions (i.e. the reactor temperature and pressure). Preferably, the decreasing step comprises decreasing the effective melt acidity value of the liquid ammonium acid fluoride from a value above the optimum value resulting in the highest nitrogen trifluoride yield at reaction zone conditions to approximately the optimum value. The initial effective melt acidity value is at least about 0.05 greater than the melt acidity value of the bulk liquid ammonium acid fluoride in the reaction zone, preferably at least about 0.1 greater or at least about 0.3 greater. For example, in one embodiment, the acidity value is decreased from an initial value of about 1.8 to about 2.0 to a lower value of about 1.6 to about 1.8.

In one embodiment, the contacting step occurs in a series of reactors or stages, such as stirred tanks or bubble columns, wherein each successive reactor contains ammonium acid fluoride having a progressively lower bulk melt acidity  $x$  value. In this embodiment, the fluorine-containing gas is preferably contacted with the



ammonium acid fluoride in counter-current flow. As the fluorine-containing gaseous stream leaves a first reactor or stage, the HF partial pressure in the fluorine-containing stream is in equilibrium with the bulk melt acidity  $x$  value of the ammonium acid fluoride of the first stage. As a result, the initial effective melt acidity  $x$  value of the ammonium acid fluoride in the second stage will be higher than the bulk melt acidity  $x$  value of the second stage and so on.

In a preferred embodiment requiring only a single reaction stage, hydrogen fluoride [HF] is added to the elemental fluorine feed, so that, as the gaseous feed mixture initially contacts the liquid bulk ammonium acid fluoride in the reaction zone, the effective melt acidity  $x$  value is greater than the bulk ammonium acid fluoride melt acidity  $x$  value. The effective melt acidity value of the liquid ammonium acid fluoride in contact with the fluorine-containing gas bubbles decreases as the gas bubbles pass through the reaction zone. As noted above, the effective melt acidity  $x$  value of the liquid ammonium acid fluoride in contact with the fluorine-containing gas bubbles is the melt acidity value that would be in equilibrium with the HF partial pressure in the gas bubble at the reactor operating conditions. The initial effective melt acidity  $x$  value as the bubble enters the reaction zone is the melt acidity  $x$  value that would be in equilibrium with the HF partial pressure in the fluorine-containing feed stream to the reaction zone. By the time the gas bubble exits the reaction zone, the HF partial pressure of the gas bubble is essentially in equilibrium with the bulk melt acidity value. Therefore, the effective melt acidity  $x$  value and the bulk melt acidity value are roughly equal as the gas bubble exits the reaction zone. The melt acidity  $x$  value of the bulk ammonium acid fluoride is defined as the acidity value of the bulk volume of ammonium acid fluoride contained in the reaction zone. Since the ammonium acid fluoride is typically well-mixed within the reaction zone, the bulk acidity value can be assumed to be uniform throughout the reaction zone. The reaction zone is defined as the site in which the ammonium acid fluoride and the fluorine-containing feed are contacted under conditions capable of producing nitrogen fluoride.

In essence, the addition of hydrogen fluoride to the reactor feed allows each gaseous feed bubble to travel along the preferred reaction path B shown in Figure 2. For example, as each  $F_2$ -HF bubble passes through a bulk ammonium acid fluoride melt having a melt acidity value at or slightly below the optimum level, the effective

melt acidity value is initially at or above the optimum acidity value, and then declines as the bubble interacts with the ammonium acid fluoride. By the time the fluorine-containing bubble leaves the reaction zone, the hydrogen fluoride partial pressure within the bubble is essentially in equilibrium with the bulk ammonium acid fluoride melt acidity value. As a result, the effective melt acidity value and the bulk melt acidity value for a bubble leaving the reaction zone are essentially equal.

Equation E1 provides a useful estimate of the effective  $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_t$  melt acidity  $x$  value for a hydrogen fluoride and elemental fluorine containing feed gas.

$$\text{Log}P = \frac{\left[ \frac{x-1}{x} \right] - 0.5559 + 6.642 \times 10^{-3} t}{0.1620 + 1.147 \times 10^{-3} t}$$

Equation E1

wherein  $t$  is the  $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_t$  melt temperature in  $^{\circ}\text{C}$ ,  $x$  is melt acidity value, and  $P$  is the hydrogen fluoride vapor pressure in mm Hg. One complicating factor is that the actual hydrogen fluoride partial pressure can be a significant function of other reactor zone operating conditions, particularly water content. The hydrogen fluoride partial pressure dramatically decreases with small increases in the ammonium acid fluoride water content. Despite this and other similar limitations, practical experience shows that Equation E1 provides reliable guidance for setting the hydrogen fluoride partial pressure in the elemental fluorine containing feed gas. As noted above, the HF partial pressure in the fluorine feed is set such that the initial effective melt acidity  $x$  value of the ammonium acid fluoride is greater than the measured bulk ammonium acid fluoride melt acidity  $x$  value.

An embodiment of the apparatus 10 of the present invention is illustrated in Figure 1. As noted therein, a feed stream 1 containing elemental fluorine is fed into reactor 100. The feed flux of stream 1 is typically between about 0.01 and about 0.05 cubic meters per square meter of tank cross-sectional area per second. As noted schematically in Figure 1, the fluorine containing gaseous feed stream 1 is mixed with a gaseous hydrogen fluoride stream at mixing point 12. Typically, a recycled liquid hydrogen fluoride stream 5 is vaporized using heater 1000 prior to mixing with the fluorine containing feed stream 1. The resulting gaseous mixture 14 of fluorine and hydrogen fluoride is then directed into reactor 100. Preferably, the partial pressure of

hydrogen fluoride in the gaseous feed mixture 14 is at least about 15 kPa (equivalent to an effective ammonium acid fluoride melt acidity  $\alpha$  value of at least about 1.49), more preferably at least about 25 kPa (equivalent to an effective ammonium acid fluoride melt acidity value of at least about 1.67), at a reactor 100 operating temperature of 130°C. In one embodiment, the HF partial pressure in the feed stream 14 is about 15 to about 60 kPa, preferably about 30 to about 50 kPa at the operating conditions of the reactor 100.

A recycled ammonium acid fluoride  $[\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x]$  stream 6 is also directed into reactor 100. As shown, although not required, the gaseous feed mixture 14 may be combined with the recycled stream 6 prior to entry into the reactor 100. In this embodiment, the "reaction zone" will include the portion of the piping leading into the reactor 100 after the two streams are mixed. Alternatively, the two streams, 6 and 14, could enter the reactor 100 at separate locations. The recycled ammonium acid fluoride stream 6 preferably enters the reactor 100 at a flow rate at least about 1000 times greater than the stoichiometric feed rate, more preferably at least about 2000 times the stoichiometric feed rate, and most preferably greater than about 2500 times the stoichiometric feed rate.

In one embodiment, the ammonium acid fluoride melt entering reactor 100 has a bulk melt acidity value of less than about 1.8, more preferably less than about 1.6. In one embodiment, the bulk melt acidity value in the reactor 100 is about 1.5 or less. As explained above, the presence of the hydrogen fluoride in the gaseous feed stream 14 causes the initial effective melt acidity value of the liquid ammonium acid fluoride contacting the gaseous feed to be higher than the acidity value of the bulk melt material in the reactor 100. Preferably, the initial effective melt acidity value is at least about 0.05 greater than the melt acidity value of the bulk ammonium acid fluoride in the reactor 100, more preferably at least about 0.1 greater or at least about 0.3 greater.

Since nitrogen trifluoride yield increases with decreasing temperature until the melting point of the ammonium acid fluoride melt is approached, it is advantageous to operate the reactor 100 at lower temperatures and minimize temperature gradients. Despite the very high exothermic heat of reaction involved in the production of nitrogen trifluoride, the maximum temperature rise in the reactor 100 can be limited to no more than about 4-5°C by using a high ammonium acid fluoride stream 6 flow

rate. In addition, the reactor 100, the regenerator 200 (discussed below) and the interconnecting piping, provide ample surface area for removal of excess heat from the apparatus 10. Further, if the interconnecting piping between the reactor 100 and regenerator 200 is sized appropriately, the recycled stream 6 flow rate is roughly proportional to the fluorine-containing feed stream 1 flow rate, which, in turn, is roughly proportional to the heat of reaction. Thus, the maximum temperature rise in the reactor 100 will only increase modestly, if at all, with increasing fluorine feed stream 1 flow rate.

The reactor 100 is preferably a stirred tank reactor, although other reactor configurations known in the art, such as bubble columns, may be used. In a preferred embodiment, the reactor 100 includes a turbine or other stirring device known in the art as useful for agitating gas-liquid mixtures. As shown, in one embodiment, the stirring device includes an aeration impeller 130 and a riser 18 to direct the feed streams into the impeller. The power input to the turbine or other stirring device is preferably greater than about 1 kilowatt per cubic meter of ammonium acid fluoride melt, more preferably greater than about 5 kilowatts per cubic meter of melt. The ammonium acid fluoride melt depth in the reactor 100 is preferably greater than about one meter, more preferably greater than about two meters. The reactor 100 preferably operates at a pressure of about 80 to about 200 kPa and a temperature of about 120 to about 150°C.

In one embodiment, a gaseous product bypass line 30 extends from the top of reactor 100 to demister 500 described below or to an intermediate point in between the reactor 100 and the regenerator 200. The primary purpose of the bypass line 30 is to have the capability to purge the reactor 100 prior to reactor shutdown. In addition, the flow rate in the bypass line 30 can be used, during normal reactor operations, to decrease the recycle ammonium acid fluoride  $[\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_2]$  stream 6 flow rate and gas flow to the regenerator 200. The maximum stream 6 flow rate and the maximum gas flow to the regenerator 200 are achieved with no gas flow through the bypass line 30 from the reactor 100 to the demister 500, which is normally the preferred operating practice. Excessive bypass line 30 flow rates from the reactor 100 to the demister 500 can lead to a decrease in the elevation difference 120 between the reactor melt elevation 110 and regenerator melt elevation 210, which is undesirable.

A reactor product stream 7 is withdrawn from the reactor 100 and fed to a regenerator 200. The reaction product stream 7 comprises nitrogen trifluoride, hydrogen fluoride and nitrogen produced in the reactor 100, as well as entrained ammonium acid fluoride melt and small amounts of unreacted fluorine. The feed flux of the reactor product stream 7 is typically between about 0.1 and about 0.5 cubic meters per square meter of tank cross-sectional area per second. If needed, such as during start-up of the apparatus 10, a nitrogen stream 28 can be introduced into the reaction product stream 7.

The regenerator 200 may comprise the same type of agitated tank as the reactor 100. As with the reactor 100, the power input to the turbine or other stirring device is preferably greater than about 1 kilowatt per cubic meter of ammonium acid fluoride melt, more preferably greater than about 5 kilowatts per cubic meter of melt. As shown, the stirring device preferably includes an aeration impeller 220 and a riser 22 to direct the feed stream into the impeller.

Regenerator 200 is operated at a lower pressure than the reactor 100. Preferably, the operating pressure of the regenerator 200 is at least about 50 kPa lower than the operating pressure of the reactor 100. In one embodiment, the pressure of the regenerator 200 is about 5 to about 20 kPa. The low pressure of the regenerator 200 facilitates release of gaseous hydrogen fluoride from the entrained liquid ammonium acid fluoride that enters regenerator 200. The operating pressure differential between the reactor 100 and regenerator 200 is preferably achieved by elevating the regenerator 200 above the reactor 100, such that the pressure of the reactor 100 is the regenerator 200 pressure plus the liquid head pressure that results from the elevation difference. The required height difference 120 between the ammonium acid fluoride melt surface 210 in the regenerator 200 and the melt surface 110 in the reactor 100 needed to reach the desired pressure differential can be estimated using a typical ammonium acid fluoride melt specific gravity of 1.3. Minor adjustments to the ammonium acid fluoride melt inventory in the two tanks, 100 and 200, could be used to control the melt elevation 210 in the regenerator 200. In one embodiment, the elevation 120 is at least about 6 meters, more preferably at least about 8 meters. The operating temperature of the regenerator 200 is preferably no more than about 5°C less than reactor 100.

A regeneration product stream 16 comprising nitrogen trifluoride, hydrogen fluoride, nitrogen and entrained ammonium acid fluoride is removed from the regenerator 200 and fed to a demister 500, wherein the entrained ammonium acid fluoride is recovered by counter-current contact with a makeup ammonium acid fluoride stream 9. As will be understood in the art, other types of equipment may be used to separate the entrained liquid from the product stream 16.

The makeup ammonium acid fluoride is produced in a second reactor 400, wherein a hydrogen fluoride stream 8 and an ammonia stream 2 are mixed and reacted to form the ammonium acid fluoride melt. Since the reaction is highly exothermic, a cool wall falling film reactor is preferred. Preferably, the melt acidity value of the ammonium acid fluoride stream 9 leaving the second reactor 400 is at least about 1.8, and more preferably at least about 2.0. Use of a relatively high melt acidity value for makeup stream 9 is advantageous because it rapidly decreases the temperature of the regenerator product stream 16, which minimizes nitrogen trifluoride decomposition. Additionally, higher melt acidity values will allow the second reactor 400 to be cooled with conventional 40°C cooling water.

As noted above, ammonium acid fluoride melt from regenerator 200 is recycled to reactor 100 via stream 6. Preferably, the recycled ammonium acid fluoride passes through a gas-liquid separator 300, which provides a quiescent zone conducive for gas/liquid separation. The gaseous stream 20 from gas/liquid separator 300 is preferably combined with regenerator product stream 16 upstream of the demister 500 or fed directly to the demister. The primary purpose of the gas-liquid separator 300 is to create sufficient density difference between streams 6 and 7 so that the preferred ammonium acid fluoride flow rate in stream 6 is achieved. However, significant entrainment of gas in stream 6 can be tolerated in the present invention.

Following removal of the entrained ammonium acid fluoride, a gaseous product stream 10 is removed from the demister 500 and preferably fed through a series of process steps designed to separate the crude nitrogen trifluoride product from hydrogen fluoride. As shown, in one embodiment, the gaseous product stream 10 passes through a vacuum pump feed cooler 600. Preferably, the vacuum pump feed cooler 600 reduces the temperature of product stream 10 to less than about 50°C. The product stream 10 then passes through a vacuum pump 700, which preferably comprises a dry vacuum pump with inter-stage cooling. The discharge pressure of the

vacuum pump 700 is preferably slightly greater than atmospheric pressure.

Thereafter, the product stream 10 enters a gas-liquid separator 800, which is preferably equipped with a reflux condenser 900. The separator 800 comprises a gaseous stream outlet 26 and a liquid stream outlet 24. The crude nitrogen trifluoride stream 3 preferably contains less than about 1% of the hydrogen fluoride found in product stream 10. This can be achieved using a reflux condenser 900 temperature of about  $-30^{\circ}\text{C}$ . The crude product stream 3 may then be purified to produce a salable product using purification techniques known in the art.

As noted in Figure 1, the liquid outlet 24 of the separator 800 is in fluid communication with two hydrogen fluoride streams used in the process, 5 and 8, thereby allowing the recycle of hydrogen fluoride. In addition, a by-product hydrogen fluoride stream 4 may be removed from the process as needed.

The following procedure may be used to set the operating pressures of the reactor 100 and the regenerator 200 and to control the ammonium acid fluoride melt acidity value. As noted above, it is preferable to operate the reflux condenser 900 at a sufficiently low temperature to recover essentially all of the hydrogen fluoride from product stream 10. Both the ammonia feed stream 2 flow rate and the by-product hydrogen fluoride stream 4 flow rate can be estimated based on the fluorine feed 1 flow rate and the expected values of  $c_1$ ,  $c_2$ , and  $c_3$  in Reactions 4-6. Then, the pressure in the regenerator 200 may be set to provide reasonable stream 6 and 8 flow rates. As noted above, this generally results in a regenerator 200 pressure in the range of about 5-20 kPa. The periodic measurement of the ammonium acid fluoride melt acidity in either recycle stream 6, reactor product stream 7 or the reactor 100 or regenerator 200 melt inventory could be used to update the estimated values of  $c_1$ ,  $c_2$ , and  $c_3$  and the flow rates of streams 2 and 4. Since the hydrogen fluoride inventory in the reactor 100, regenerator 200 and interconnecting piping is large relative to the by-product stream 4 flow rate, even substantial errors in the estimates for the fluorine feed rate, ammonium feed rate or the values of  $c_1$ ,  $c_2$ , and  $c_3$  would result in a slow change in the ammonium acid fluoride melt acidity values in stream 6 and 7.

Tables 1-3 below provides a summary of exemplary stream properties for several of the labeled streams in Figure 1.

Table 1

Description	Stream Number			
	1	2	3	4
<u>kg/hr</u>				
F2(g)	66.12	-	1.98	-
NF3(g)	-	-	31.71	-
N2 (g)	-	-	3.25	-
NH3(g)	-	11.56	-	-
NH4HF2(melt)	-	-	-	-
HF (g)	1.30	-	1.38	-
HF(l)	-	-	-	40.65
HF(melt)	-	-	-	-
Total, kg/hr	67.42	11.56	38.33	40.65
T, °C	25.0°C	25.0°C	-30.0°C	-30.0°C
P, kPa	144	140	120	120
x, NH <sub>4</sub> F(HF) <sub>x</sub>	-	-	-	-
Average MW	37.35	17.03	56.04	20.01



Table 2

Description	Stream Number			
	5	6	7	8
<b>kg/hr</b>				
F2(g)	-	-	1.98	-
NF3(g)	-	-	31.71	-
N2 (g)	-	-	3.25	-
NH3(g)	-	-	-	-
NH4HF2(melt)	-	84,052.82	84,014.11	-
HF (g)	14.36	-	1.80	-
HF(l)	-	-	-	45.58
HF(melt)	-	14,650.88	14,732.62	-
<b>Total, kg/hr</b>	<b>14.36</b>	<b>98,703.70</b>	<b>98,785.47</b>	<b>45.58</b>
<b>T, °C</b>	<b>25.0°C</b>	<b>126.0°C</b>	<b>130.0°C</b>	<b>-30.0°C</b>
<b>P, kPa</b>	<b>144</b>	<b>120</b>	<b>148</b>	<b>120</b>
<b>x, NH<sub>4</sub>F(HF)<sub>x</sub></b>	<b>-</b>	<b>1.497</b>	<b>1.500</b>	<b>-</b>
<b>Average MW</b>	<b>20.01</b>	<b>44.75</b>	<b>44.70</b>	<b>20.01</b>

Table 3

Description	Stream Number	
	9	10
<b>Ke/hr</b>		
F <sub>2</sub> (g)	-	1.98
NF <sub>3</sub> (g)	-	31.71
N <sub>2</sub> (g)	-	3.25
NH <sub>3</sub> (g)	-	-
NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> (melt)	38.71	-
HF(g)	-	101.98
HF(l)	-	-
HF(melt)	18.43	-
<b>Total, kg/hr</b>	<b>57.14</b>	<b>138.92</b>
T, °C	80.0°C	78.9°C
P, kPa	140	15
X, NH <sub>4</sub> F(HF) <sub>x</sub>	-	-
Average MW	35.72	24.32

## EXAMPLE 1

The data in Figure 3 illustrates the usefulness of adding hydrogen fluoride to a fluorine feed. At the reactor operating conditions given in Figure 3, the optimum melt acidity x value is about 1.7. The HF partial pressure of 35 kPa is equivalent to an initial effective melt acidity x value of about 1.8. The data in Figure 3 show that the addition of HF to the F<sub>2</sub> feed dramatically decreases the adverse effect of bulk NH<sub>4</sub>F(HF)<sub>x</sub> melt acidity x values less than the optimum value of 1.7. Above the optimum NH<sub>4</sub>F(HF)<sub>x</sub> melt acidity x value, the addition of HF to the fluorine feed has a small effect on the relationship between the NF<sub>3</sub> conversion and the NH<sub>4</sub>F(HF)<sub>x</sub> melt acidity value. The optimum performance would be achieved with the initial effective melt acidity value at the optimum bulk melt acidity value. However, one of the advantages of the present invention is that the user can select an initial effective melt acidity x value that is slightly greater than the optimum value and a bulk NH<sub>4</sub>F(HF)<sub>x</sub> melt acidity value slightly below the optimum value and be assured that NF<sub>3</sub> production rate will be much less sensitive to changes in the optimum NH<sub>4</sub>F(HF)<sub>x</sub> acid

value due to undetected changes in reactor operating conditions or excursions in  $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$  acidity value. In addition, the presence of HF in the fluorine feed also improves the reliability and operation of the sparger or other bubbling device by reducing the likelihood of blockage by ammonium acid fluoride.

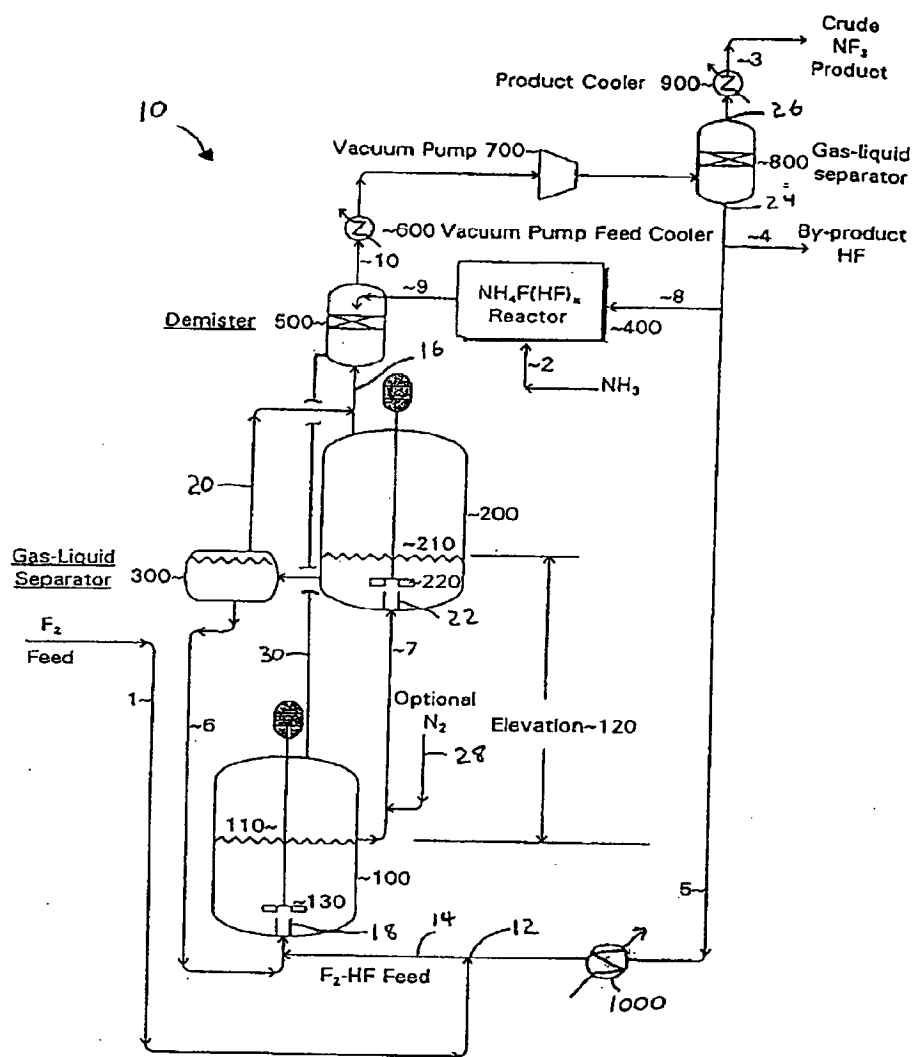
Many modifications and other embodiments of the invention will come to mind to one skilled in the art to which this invention pertains having the benefit of the teachings presented in the foregoing descriptions and the associated drawings. Therefore, it is to be understood that the invention is not to be limited to the specific embodiments disclosed and that modifications and other embodiments are intended to be included within the scope of the appended claims. Although specific terms are employed herein, they are used in a generic and descriptive sense only and not for purposes of limitation.

#### 4. Brief Description of Drawings

Figure 1 is a process flow diagram of an embodiment of the apparatus of the present invention;

Figure 2 is a plot of the estimated  $F_2$  reaction distribution ( $c_1$ ,  $c_2$ , and  $c_3$ ) as a function of the  $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$  melt acidity  $x$  value in batch bench scale experiments; and

Figure 3 is a plot of the nitrogen trifluoride yield as a function of the  $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$  melt acidity  $x$  value at different hydrogen fluoride partial pressures in the fluorine feed.



**FIGURE 1**

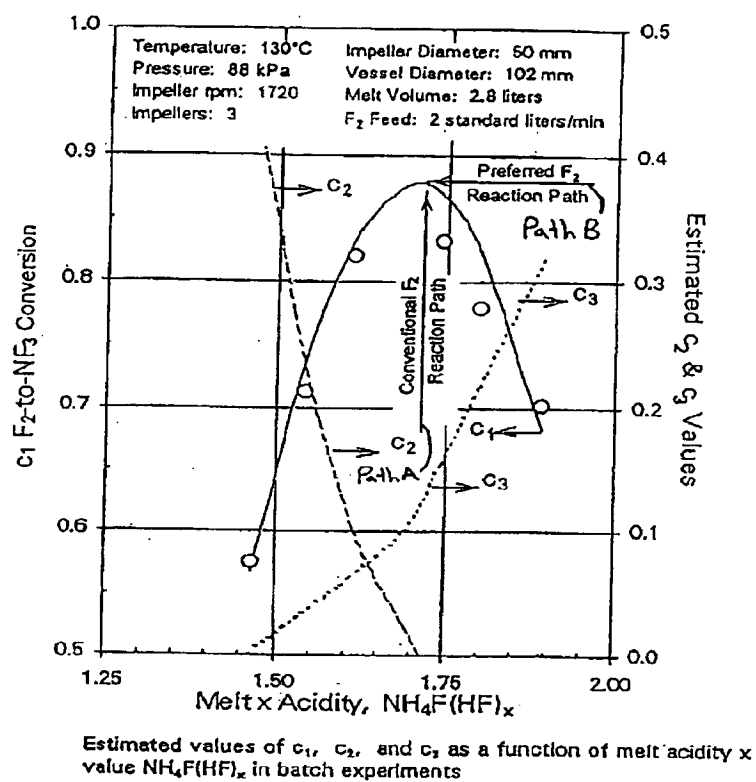
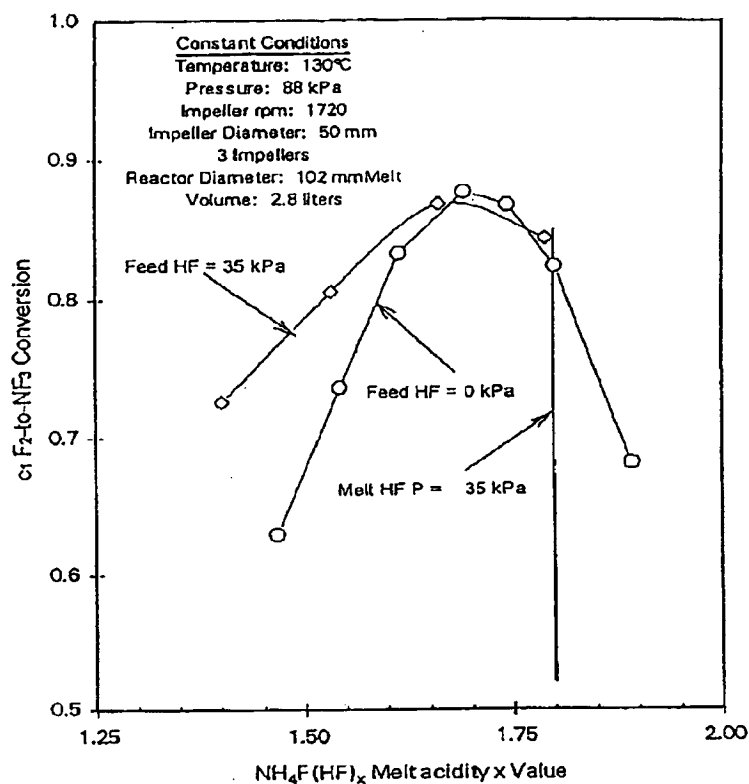


FIGURE 2



Nitrogen trifluoride yield as a function of the NH<sub>4</sub>F(HF)<sub>x</sub> melt acidity x value with parameters of hydrogen fluoride partial pressure in the fluorine feed

FIGURE 3

#### 1. Abstract

The present invention provides a method and apparatus for producing nitrogen trifluoride. The method comprises contacting a fluorine-containing feed stream with liquid ammonium acid fluoride in a reaction zone for time and under conditions sufficient to produce nitrogen trifluoride. During the contacting step, the effective melt acidity value of the liquid ammonium acid fluoride is decreased and a reaction product stream is removed. In one embodiment, a gaseous mixture of elemental fluorine and hydrogen fluoride is contacted with a bulk liquid ammonium acid fluoride, such that the initial effective melt acidity value is greater than the melt acidity value of the bulk liquid ammonium acid fluoride in the reaction zone.

#### 2. Representative Drawing

Fig. 1